



Docket No.: 22135-00017-US  
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:  
Klaus-Dieter Hammer et al.

Application No.: 10/695,941

Confirmation No.:

Filed: October 30, 2003

Art Unit: N/A

For: CELLULOSE-HYDRATE-CONTAINING FOOD  
CASING WITH VINYLPIRROLIDONE  
POLYMERS

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Germany	10251200.0	November 4, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 22-0185, under Order No. 22135-00017-US from which the undersigned is authorized to draw.

Dated: February 11, 2004

Respectfully submitted,

By Susan E. Shaw McBee

Susan E. Shaw McBee

Registration No.: 39,294

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

1990 M Street, N.W., Suite 800

Washington, DC 20036-3425

(202) 331-7111

(202) 293-6229 (Fax)

Attorney for Applicant



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 51 200.0

**Anmeldetag:** 04. November 2002

**Anmelder/Inhaber:** Kalle GmbH & Co KG, Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Cellulosehydrathaltige Nahrungsmittelhülle mit Vinylpyrrolidon-Polymeren

**IPC:** C 08 J, C 08 L, A 22 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 30. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Ebert

## Cellulosehydrathaltige Nahrungsmittelhülle mit Vinylpyrrolidon-Polymeren

Die Erfindung betrifft eine Cellulosehydrat enthaltende, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5

Die Herstellung von Kunstdärmen aus Cellulosehydrat ist seit langem bekannt. Sie erfolgt bis heute überwiegend nach dem Viskoseverfahren. Cellulose in Form von Zellstoff wird dabei mit Natronlauge mercerisiert. Anschließend wird die so erhaltene Alkali-Cellulose mit Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ) zu Cellulosexanthogenat umgesetzt. Das Produkt wird allgemein als Viskose bezeichnet. Nach einer mehrtägigen Reifung wird die Viskose unter Druck durch eine Ringdüse in ein Fällbad gedrückt. In dem Fällbad wird die Viskose in Cellulosehydrat übergeführt. Der Cellulosehydrat-Gelschlauch durchläuft dann noch weitere Fäll- bzw. Waschbäder und wird schließlich in der üblichen Weise gewaschen, getrocknet und meist auch mit einem sekundären Weichmacher, wie Glycerin, versehen.

15

Bekannt ist weiterhin der Zusatz verschiedener Additive zur Viskose, die die Eigenschaften der Cellulosehydrat-Hüllen modifizieren. Dazu gehören wäßrige Dispersionen von  $(\text{C}_{10}-\text{C}_{25})$ Alkyl-trimethylol-harnstoff, von  $(\text{C}_{10}-\text{C}_{25})$ Alkylamin-bis-dimethylen-triazinon-tetramethylol (DE 23 62 770) oder von  $(\text{C}_{12}-\text{C}_{20})$ Alkyl-ethylen-harnstoff (DE 23 62 606). Als primäre (= permanent wirkende, nicht auswaschbare) Weichmacher können auch Ester von aliphatischen  $(\text{C}_{10}-\text{C}_{24})$ Monocarbonsäuren mit Diolen (wie Polyethylenglykol) oder mit Polyolen (wie Glycerin) der Viskose zugemischt werden (DE 26 54 427).

25

Durch Zumischen von Alginsäure und/oder Alginat zur Viskose lassen sich Cellulosehüllen mit einer erhöhten Hydrophilie erhalten (DE 40 02 083). Daneben werden als Additive Copolymere mit Einheiten aus Vinylpyrrolidon und Einheiten aus (Meth)acrylaten, die tertiäre Ammoniumgruppen aufweisen, verwendet. Solche Copolymere sind beispielsweise unter der Bezeichnung ®Gafquat von der GAF

30

5 Corp. erhältlich. Die Copolymere bewirken eine Verminderung der Permeation, was insbesondere zu einer Verbesserung der Dauerwurstreifung führt (EP-A 635 212). Werden neben Alginsäure und/oder Alginat auch noch Fette, fett-ähnliche Verbindungen oder Öle zugesetzt, so erhält man Hüllen, die nicht mehr mit einem sekundären (= vorübergehend wirkenden, auswaschbaren) Weichmacher, wie Glycerin, behandelt werden müssen (EP-A 638 241). Wieder andere Additive haben eine Erhöhung der Zähigkeit der trockenen Cellulose zum Ziel.



15 Bei all diesen Maßnahmen ging es darum, die Eigenschaften des Cellulosehydrats zu verbessern, um die daraus hergestellten Hüllen den in der Praxis auftretenden Anforderungen besser anzupassen. Das Cellulosehydrat ist in den bekannten Hüllen stets in Menge und Eigenschaften dominant geblieben, d. h. auch die negativen Celluloseeigenschaften, wie die Anfälligkeit für den enzymatischen Abbau durch Cellulasen, ein zu starker Schrumpf, Verdichtung und Versprödung des Cellulosehydrats, wurden nicht ausreichend kompensiert.



20 Daneben hat es Bestrebungen gegeben, das Herstellungsverfahren für faserverstärkte Cellulosehüllen durch Erhöhen der Spinnengeschwindigkeit rationeller und umweltfreundlicher zu gestalten. Gemäß der DE 195 10 883 wurde das durch Vermindern der pro Flächeneinheit aufgetragenen Viskosemenge erreicht. Wird die Viskosemenge jedoch um mehr als 20 bis 25% vermindert, verschlechtert sich der Spinnverlauf und die Ausbeute geht zurück. Darüber hinaus zeigen die zum Verschließen der Wurstenden verwendeten Clips keinen festen Sitz mehr. Zudem sind die Hüllen dann scheranfällig. Mit der Verminderung von Gewicht und Dicke  
25 nimmt außerdem die Permeation zu, wodurch sich die Eignung der Hüllen für Dauerwurst, insbesondere für schimmelgereifte Dauerwurst, verschlechtert.

30 Aus diesen Mängeln ergibt sich nun die Aufgabe, Cellulosehüllen möglichst rationell und umweltfreundlich herzustellen, dabei die Viskosemenge möglichst gering zu halten (was insbesondere die Gasbildung im Innern der schlauch-

förmigen Hüllen bei der Regeneration der Cellulose niedrig hält). Die Hüllen sollen eine so geringe Permeation aufweisen, daß sie auch für luftgereifte Dauerwurst geeignet sind.

- 5 Gelöst wurde die Aufgabe dadurch, daß die Viskose mit Vinylpyrrolidon-Homo- oder -Copolymeren (nachfolgend als PVP bezeichnet) vermischt wird. Auf diese Weise gelingt es, die negativen Celluloseeigenschaften völlig zu kompensieren und gleichzeitig den Spinnprozeß zu verbessern.



Gegenstand der Erfindung ist demgemäß eine Cellulosehydrat enthaltende, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie, vermischt mit dem Cellulosehydrat, mindestens ein Vinylpyrrolidonthomo- und/oder -copolymer umfaßt.

- 15 Das Gewichtsverhältnis von Vinylpyrrolidonthomo- und/oder -copolymer zu Cellulose beträgt allgemein 1 : 25 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 1 : 4 bis 4 : 1. Der Anteil wird vorzugsweise so gewählt, daß die Hülle resistent oder zumindest weniger anfällig gegen Cellulase ist. Cellulase wird beispielsweise von Schimmelpilzen und anderen Mikroorganismen gebildet.



Die Comonomer-Einheiten in den Vinylpyrrolidon-Copolymeren sind insbesondere Einheiten aus Vinylalkohol-Derivaten, speziell Vinylester (wie Vinylacetat) und Vinylether (wie Vinyl-methyl-ether oder Vinyl-ethyl-ether), daneben auch Einheiten aus konjugierten Dienen (wie Butadien oder Isopren), aus Acrylamid oder aus  $\alpha, \beta$ -

- 25 ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren (wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder Itaconsäure). Die Copolymere können neben den Vinylpyrrolidon-Einheiten auch zwei oder mehr verschiedene Comonomer-Einheiten enthalten. Der Anteil der Comonomer-Einheiten hängt insbesondere davon ab, ob diese mehr polare oder apolare Eigenschaften haben. Allgemein beträgt er weniger als 50 mol-%, 30 bevorzugt weniger als 30 mol-%.

5 In einer besonderen Ausführungsform enthält die Nahrungsmittelhülle eine Faser-  
verstärkung, insbesondere eine Verstärkung aus Hanffaserpapier. Die zu einem  
Schlauch geformte Faserverstärkung wird von innen, von außen oder von beiden  
Seiten mit der Mischung aus Viskose und Vinylpyrrolidonhomo- und oder -copoly-  
meren beaufschlagt. Die erfindungsgemäße faserverstärkte Hülle ist demgemäß  
eine außen-, innen- oder doppelviskosierte Hülle. Bei der doppelviskosierten Hülle  
enthält vorzugsweise nur die äußere Cellulosehydrat-Schicht PVP.

15 Es sind PVP-Homopolymere mit verschiedenem mittleren Molekulargewicht  $M_w$   
( $M_w$  allgemein von 1.000 bis 5.000.000, bevorzugt 10.000 bis 1.500.000) einsetz-  
bar. Die PVP-Homopolymere wie auch die im folgenden näher spezifizierten  
Vinylpyrrolidon-Copolymere sind allgemein nicht vernetzt. Als vorteilhaft haben  
sich Typen erwiesen, die bei gleichem Feststoffgehalt wie die Viskose (etwa 7  
Gew.-%) eine vergleichbare Viskosität der wäßrigen Lösung erreichen und ohne  
Probleme pump- und mischbar sind. Dafür bietet sich vorzugsweise PVP-K90  
(von GAF Corporation) an, ein Polyvinylpyrrolidon mit einem mittleren Molekular-  
gewicht von etwa 630.000. Dieser Typ ist zwischen 6 und 9 gew.-%ig gut hand-  
habbar. Höher konzentriert läßt sich PVP-K60 (8 bis 11 gew.-%) und niedriger  
konzentriert PVP K 120 (4 bis 6 gew.-%) anwenden. Mit der 7 gew.-%igen PVP-  
K90-Lösung lassen sich problemlos 2 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60  
Gew.-%, an Viskose ersetzen. Die Lösung wird kurz vor der Spinndüse in die  
Viskose eindosiert und gleichmäßig gemischt.

25 Beim Spinnprozeß fällt das PVP zusammen mit der Cellulose aus. Mit steigendem  
Anteil an PVP beschleunigt sich die Regeneration des verbleibenden Cellulose-  
xanthogenats, die Gasbildung wird also entsprechend beschleunigt und kann bei  
unveränderter Badzusammensetzung nur durch eine Geschwindigkeitserhöhung  
kompensiert werden. Nach der Geschwindigkeits- oder Badkorrektur laufen diese  
Schläuche wesentlich stabiler und gleichmäßiger als solche ohne PVP-Zusatz.

5

Die Regeneration des verbleibenden Cellulosexanthogenats ist durch die bessere Zugänglichkeit wesentlich schneller abgeschlossen, d. h. es bildet sich keine dichte Membran an der Außen- bzw. Innenseite der Schlauchhülle. Die Gasbildung in den Fällkufen 1 bis 6 ist dadurch wesentlich geringer. Die Schneidezeit verlängert sich dadurch deutlich. Die verminderte Wechselwirkung zwischen den Molekülen hat ferner einen geringeren Schrumpf zur Folge, wodurch die Spannungsverhältnisse beim Transport der flachgelegten Schläuche wesentlich günstiger sind.

15

Der Ersatz des Cellulosehydrats durch PVP führt nicht nur zu einem besseren Lauf der Hülle auch bei höherer Geschwindigkeit, sondern er hat den entscheidenden Vorteil, daß die unangenehmen gasförmigen und gelösten Nebenprodukte des Cellulosexanthogenats entsprechend reduziert werden. Außerdem verleiht das PVP den Wursthüllen eine ganze Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften, die bisher nicht zu erreichen waren, wie niedrigere Permeation bei unveränderter Wasserdampfdurchlässigkeit, verminderte Cellulaseanfälligkeit durch verminderten Celluloseanteil und indirekt durch Schimmelresistenz, die mit steigender Dosiermenge zur völligen Schimmelunterdrückung bei beimpften Würsten führt. Das PVP verleiht den Wursthüllen außerdem eine Affinität zum Brät.

20

Je höher der PVP-Anteil gewählt wird, umso weniger Fäll- und Waschkapazität ist beim Spinnprozeß erforderlich, d. h. die Zahl der Kufen kann vermindert werden, was sich ebenfalls günstig auf den Herstellungsprozeß auswirkt.

25

Am Ende des Spinnprozesses durchlaufen die flachgelegten Schläuche eine Weichmacherkufe, die ebenfalls teilweise oder vollständig genutzt werden kann, d. h. die Schläuche nehmen den üblichen (20 bis 22 Gew.-%) oder einen verminderten (weniger als 20 Gew.-%) Anteil an Glycerin auf.

30

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann auch nach einem anderen Verfahren, insbesondere nach dem NMMO-Verfahren hergestellt werden. Denn Vinylpyrrolidon-(Co-)polymere (insbesondere die mit einem nicht zu hohen Molekulargewicht) sind, wie auch Cellulose, in N-Methyl-morpholin-N-oxid(NMMO) /Wasser-Gemischen (insbesondere in NMMO-Monohydrat) löslich. Das NMMO/ Wasser-Gemisch mit den darin gelösten Bestandteilen wird allgemein durch eine Ringdüse in ein Fällbad extrudiert, wo die Cellulose und die Vinylpyrrolindon-Polymere regeneriert werden. Die dabei gebildete schlauchförmige Hülle wird dann in der dem Fachmann geläufigen Weise gewaschen und getrocknet, gegebenenfalls auch mit einem sekundären Weichmacher behandelt.




Interessant ist, daß die Permeation auch bei vollem Glyceringehalt, üblichem Gewicht und normaler Dicke proportional mit der PVP-Menge sinkt, beispielsweise von 100 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar bei 0% PVP auf 64 l/m<sup>2</sup> d bei 35% PVP. Durch die verminderte Permeation sind die erfindungsgemäßen Hüllen besonders für die Dauerwurstreifung geeignet. Für schimmelgereifte Würste sind sie dagegen völlig ungeeignet, denn es hat sich als weitere Besonderheit herausgestellt, daß bei einem Gehalt von mehr als etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Hülle, auch nach Beimpfung mit Edelschimmelkulturen der Schimmel nur punktförmig und vereinzelt wächst. Bei PVP-Gehalten von 20 Gew.-% und mehr bleibt der Bewuchs ganz aus.




Bisher war es nicht bekannt, daß PVP kein Schimmelwachstum zuläßt, d. h. es wird so ein indirekter Cellulaseschutz erreicht. Eine nachträgliche PVP-Beschichtung auf der Oberfläche der fertigen Hülle hat demgegenüber überraschenderweise nur eine sehr geringe Wirkung. Ungewöhnlich ist außerdem, daß mit steigendem PVP-Anteil die Permeation sinkt, aber die Wasserdampfdurchlässigkeit unverändert bleibt (1.500 bis 2.000 g/m<sup>2</sup> d). Die Dauerwurstreifung wird dadurch in der ersten, entscheidenden Phase gedämpft, wodurch Trockenränder verhindert werden; danach findet eine rasche Feuchteabgabe statt.



- 5 Die eiweißähnlichen Eigenschaften des PVP verleihen den Hüllen schon ab einem Anteil von 10 Gew.-% eine deutliche Affinität zum Brät und liefern eine Schälbarkeit von 1,5 (Notenskala von 1 bis 6: 1 = sehr gut abschälbar; 6 = nicht mehr zerstörungsfrei abschälbar). Durch die übliche Eiweißimprägnierung steigt die Schälbarkeit bei außenviskosierten Hüllen auf 2 bis 2,5 an. Gegebenenfalls ist die erfindungsgemäße Hülle auf der Innenseite mit einer der üblichen Haftimprägnierungen versehen.

- 
- 15 Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle eignet sich insbesondere als künstliche Wursthülle. Jeweils 5 bis 100 m, bevorzugt 25 bis 40 m, der Hülle werden dann zu sogenannten Raupen gerafft, die anschließend auf einer automatischen Füllmaschine mit Wurstbrät gefüllt werden. Ebenso gut kann die künstliche Wursthülle zu Abschnitten mit einer Länge von allgemein 10 und 150 cm, zu einseitig abgebundenen Abschnitten (Länge ebenfalls etwa 10 bis 150 cm) oder sogenannten Bunden (Länge mehr als 1,5 m bis 30 m) konfektioniert sein.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung. Prozente sind darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich.

- 
- Beispiel 1
- 25 Ein 19g-Hanffaserpapier wurde zu einem Schlauch mit einem Durchmesser von 60 mm (= Kaliber 60) geformt und von außen mit Viskose sowie mit Mischungen von Viskose mit einer 7%igen wäßrigen PVP-K90-Lösung beschichtet. Die Mischungen wurden so hergestellt, daß der Gesamtfeststoffgehalt unverändert blieb, d. h. die Viskose wurde um den PVP-Anteil reduziert. Die Schläuche enthielten 10%, 20%, 30%, 40% und 50% PVP.

Bei längerer Produktion konnte die Spinnengeschwindigkeit erhöht werden bis die gebildete Menge an Reaktionsgas und Reaktionswasser im Schlauchinneren pro Zeiteinheit dem dann bestehenden Celluloseanteil in der Viskose entsprach.

- 5 Die Schläuche durchliefen die üblichen Bäder und wurden in der letzten Kufe mit Glycerin versetzt, so daß der Glycerinanteil in der fertigen Hülle 20 bis 22 % betrug.

Vor dem Trocknereinlauf wurde eine übliche Haftimprägnierlösung eingefüllt. Die Schläuche wurden in aufgeblasenem Zustand getrocknet, aufgewickelt und wie üblich zu Abschnitten, Abbindungen und gerafften Raupen konfektioniert. Die wichtigsten Eigenschaften sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Polyvinylpyrrolidon (PVP)	m <sup>2</sup> -Gew.	Glycerin	Permeation	Quellwert	Wasserdampfdurchlässigkeit	Platzdruck	stat. Dehnung
%	g	%	l/m <sup>2</sup> d bei 40 bar	%	g/m <sup>2</sup> d	kPa	mm bei 21kPa
Sollwerte		22				80	63,3-66,3
0 % (Vergleich)	74,4	20	100	122	1511	90	65,4
10 %	74,2	10	91	115	1814	81	65,9
20 %	73,7	10	82	119	1856	76	66,2
30 %	75,3	10	64	125	1822	72	66,1
40 %	73,9	0	54	122	1870	70	65,8
50 %	74,3	0	46	120	1878	68	66,0

- 30 Füllprozeß, Reifen und Räuchern von Dauerwurst verliefen normal; die Schälbarkeit nach zweiwöchigem Reifen wurde mit der Note 2 beurteilt.

### Beispiel 2

5 Ein 19g-Hanffaserpapier wurde zu einem Schlauch vom Kaliber 60 geformt und außen und innen mit einer Mischung von 90 % Viskose und 10 % einer 7 %igen PVP-K90-Lösung in Wasser beschichtet. Die Verteilung auf außen und innen wurde so eingestellt, daß sich 40 % außen und 60 % innen befanden.

Der Schlauch durchlief die üblichen Bäder, aber nur zwei (statt 6) Umlenkwalzen in der Weichmacher-Kufe so daß der fertige Schlauch nur 15 statt 22 % Glycerin enthielt. Der Schlauch wurde vor dem Trocknereinlauf mit einer üblichen Haftimprägnierlösung versehen und im aufgeblasenen Zustand getrocknet, aufgewickelt und konfektioniert.

Die mechanischen Eigenschaften entsprachen der üblichen Spezifikation; die Permeation lag bei 62 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar.

15

Füllprozeß und Reifeverlauf mit Dauerwurst waren normal; nach zweiwöchiger Reifedauer wurde die Schälbarkeit mit 2,5 beurteilt.

### Beispiel 3

Ein 19g-Hanffaserpapier wurde zu einem Schlauch vom Kaliber 49 geformt und von außen mit einer Mischung aus 70 % Viskose und 30 % einer 7 %igen wäßrigen PVP-K90-Lösung beschichtet. Der Schlauch durchlief die üblichen Bäder der Spinnmaschine, auf das Weichmachen mit Glycerin wurde allerdings verzichtet.

25

Es wurde eine übliche Haftimprägnierung aufgebracht, im aufgeblasenen Zustand getrocknet, aufgewickelt und konfektioniert. Die fertige Hülle wies einen Platzdruck von 105 kPa (Sollwert: 101 kPa) und eine statische Dehnung von 51,8 mm bei 42 kPa auf (Spezifikation: 51,0 bis 53,0 mm bei 42 kPa). Der Quellwert lag bei 105% und die Permeation bei 38 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar. Das ist die Voraussetzung für

30

eine sehr schonende Dauerwurstreifung ohne die Ausbildung eines Trockenrandes auch unter ungünstigeren Reifebedingungen.

Nach zweiwöchiger Reifedauer wurde die Schälbarkeit mit 2,25 beurteilt.

5

#### Beispiel 4

Ein Cellulose-PVP-Schlauch vom Kaliber 40 (ohne Faservlieseinlage) wurde hergestellt, indem eine Lösung aus 90% Viskose und 10% einer 7%igen wäßrigen PVP-K90-Lösung durch eine Ringschlitzdüse in ein Säurebad extrudiert wurde. Der Schlauch durchlief die üblichen Bäder, wurde nachfolgend mit einem Weichmacher behandelt und in aufgeblasenem Zustand getrocknet. Der Platzdruck lag bei 30 kPa, die statische Dehnung bei 15 kPa betrug 44 mm.

#### Beispiel 5

15

Ein 19 g - Hanffaserpapier wurde zu einem Schlauch geformt. Die Innenseite des Schlauches wurde mit konventioneller Viskose beaufschlagt, die Außenseite dagegen mit einer Mischung aus 90 % Viskose und 10 % einer 7 %igen wäßrigen PVP-K90-Lösung. Die mengenmäßige Verteilung zwischen Innen- und Außenimprägnierung betrug 20:80 (bezogen auf das Gewicht der regenerierten Cellulose bzw. der Mischung aus regenerierter Cellulose und PVP).

Die schlauchförmige Hülle wurde wie in den vorangehenden Beispielen beschrieben regeneriert, gewaschen, mit Weichmacher imprägniert und getrocknet. Sie hatte anschließend ein Trockengewicht von 74,1 g/m<sup>2</sup>. Die Permeation lag bei 86 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar.

25

Die Hülle ließ sich problemlos mit Dauerwurstbrät füllen. Nach zweiwöchiger Reifung wurde die Schälbarkeit mit 2,5 beurteilt.

Beispiel 6

Beispiel 5 wurde wiederholt mit der einzigen Abweichung, daß der Anteil an PVP in der Außenviskose auf 20 % erhöht war.

- 5 Sie hatte anschließend ein Trockengewicht von 74,1 g/m<sup>2</sup>. Die Permeation lag bei 75 l/m<sup>2</sup> d bei 40 bar.

Die mit dieser Hülle hergestellte Dauerwurst zeigte eine ausgeprägte Schimmelresistenz. Nach dem Beimpfen der Oberfläche mit Edelschimmelsporen war der Schimmelbewuchs deutlich vermindert und verzögert gegenüber der Hülle aus dem Beispiel 5. Für eine schimmelgereifte Dauerwurst war diese Hülle daher nicht geeignet.

Patentansprüche

1. Cellulosehydrat enthaltende, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittel-  
hülle, dadurch gekennzeichnet, daß sie, vermischt mit dem Cellulosehydrat,  
mindestens ein Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer enthält.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  
Gewichtsverhältnis von Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer zu  
Cellulose 1 : 25 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1, besonders bevorzugt  
1 : 4 bis 4 : 1, beträgt.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Vinylpyrrolidon-Copolymer Comonomer-Einheiten aus Vinyl-  
alkanoat, Vinyl-alkyl-ether, konjugiertem Alkadien, Acrylamid und/oder  $\alpha,\beta$ -  
ethylenisch ungesättigter Carbonsäure enthält.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Anteil der Comonomer-Einheiten weniger als 50 mol-%, bevorzugt weniger  
als 30 mol-%, beträgt.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Faserverstärkung, insbesondere  
eine Verstärkung aus einem Hanffaserpapier, enthält.
6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Faserverstärkung auf beiden Seiten eine Cellulosehydrat enthaltende  
Schicht aufweist, wobei in beiden Schichten oder nur in der Schicht auf der  
Außenseite mindestens ein Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer  
enthalten ist.

7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß nur die Cellulosehydrat-Schicht auf der Außenseite der Faserverstärkung Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer enthält.

5 8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Polyvinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer ausreicht, um ein Schimmelwachstum zu hemmen oder zu unterdrücken.



10

9. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils 5 bis 100 m, bevorzugt 25 bis 40 m, davon zu einer Raupe gerafft sind.

15

10. Verfahren zur Herstellung einer Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Faserpapier zu einem Schlauch geformt, außen oder innen oder beidseitig mit einer Mischung aus Viskose und einer wäßrigen Lösung eines Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymers beaufschlagt, die Mischung gefällt und regeneriert, die Hülle anschließend gewaschen, weichgemacht und getrocknet wird.



20

11. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als künstliche Wursthülle, bevorzugt für Dauerwurst.

25

Zusammenfassung:

Cellulosehydrathaltige Nahrungsmittelhülle mit Vinylpyrrolidon-Polymeren

- 5 Beschrieben ist eine Cellulosehydrat enthaltende, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, die, vermischt mit dem Cellulosehydrat, mindestens ein Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer enthält. Das Gewichtsverhältnis von Vinylpyrrolidonhomo- und/oder -copolymer zu Cellulose beträgt dabei allgemein 1 : 25 bis 10 : 1. Die Hülle kann mit Fasern verstärkt sein, insbesondere mit einem Hanffaserpapier. Sie wird allgemein nach dem Viskoseverfahren hergestellt und weist eine geringe Permeation sowie Anti-Schimmeleigenschaften auf. Vorge-  
10 sehen ist die Hülle als künstliche Wursthülle, besonders für Dauerwurst.